

OPTIMASI PEMBUATAN KITOSAN DARI KITIN LIMBAH CANGKANG RAJUNGAN (*Portunus pelagicus*) UNTUK ADSORBEN ION LOGAM MERKURI

L. H. Rahayu dan S. Purnavita ^{*)}

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum faktor suhu dan waktu proses deasetilasi dari khitin cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) menjadi khitosan dan mengetahui pengaruh pH adsorpsi dari khitosan terhadap penurunan jumlah ion merkuri (%). Proses deasetilasi dilakukan dengan memanaskan campuran khitin dengan larutan NaOH 50 % (rasio 1:20 b/v) pada suhu 70 °C, 80 °C, 90 °C, dan 100 °C dengan waktu proses masing-masing 30, 60, 90, dan 120 menit. Parameter respon adalah derajat deasetilasi khitosan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa derajat deasetilasi khitosan tertinggi adalah 79,65 % yang dihasilkan pada suhu 90 °C dan waktu proses 120 menit. Khitosan selanjutnya diuji kemampuan adsorpsinya terhadap ion merkuri pada pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Hasil uji aplikasi khitosan sebagai adsorben ion logam merkuri menunjukkan bahwa semakin tinggi pH adsorpsi semakin besar penurunan jumlah ion merkuri (%), dimana hubungan keduanya ditunjukkan dengan persamaan $y = 7,50.x + 26,11$.

Kata kunci : adsorpsi; cangkang rajungan; deasetilasi; kitin; kitosan

Pendahuluan

Rajungan (*Portunus pelagicus*) merupakan salah satu komoditas ekspor sektor perikanan Indonesia yang dijual dalam bentuk rajungan beku atau kemasan dalam kaleng. Dari aktivitas pengambilan dagingnya oleh industri pengolahan rajungan dihasilkan limbah kulit keras (cangkang) cukup banyak yang jumlahnya dapat mencapai sekitar 40-60 % dari total berat rajungan. Cangkang rajungan ini dapat dimanfaatkan sebagai campuran pakan ternak, tetapi pemanfaatan ini belum dapat mengatasi limbah cangkang rajungan secara maksimal. Padahal limbah cangkang rajungan masih mengandung senyawa kimia cukup banyak, diantaranya ialah protein 30 – 40 %; mineral (CaCO_3) 30 – 50 %; dan khitin 20 – 30 % (Srijanto, 2003).

Khitin yang terkandung dalam cangkang rajungan tersebut dapat diproses lebih lanjut menghasilkan khitosan yang mempunyai banyak manfaat di bidang industri. Khitosan merupakan biopolimer yang banyak digunakan di berbagai industri kimia, antara lain dipakai sebagai koagulan dalam pengolahan limbah air, bahan pelembab, pelapis benih yang akan ditanam, adsorben ion logam, anti kanker /anti tumor, anti kolesterol, komponen tambahan pakan ternak, sebagai lensa kontak, pelarut lemak, dan pengawet makanan (Mekawati dkk. , 2000; Hargono dan Djaeni, 2003).

Khitin ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_5$)_n merupakan biopolimer dari unit N-asetil-D-glukosamin yang saling berikatan dengan ikatan $\beta(1\rightarrow4)$. Khitin adalah kristal amorphous berwarna putih, tidak berasa, tidak berbau, dan tidak

dapat larut dalam air, pelarut organik umumnya, asam-asam anorganik dan basa encer. Sumber khitin yang sangat potensial adalah kerangka luar *crustacea* (seperti udang, kepiting, rajungan, dan lobster), serangga, dinding yeast dan jamur, serta *mollusca* (Muzzarelli, 1985; Mekawati dkk., 2000). Di alam, khitin merupakan senyawa yang tidak berdiri sendiri tetapi bergabung dengan senyawa lain. Pada *crustacea*, khitin bergabung dengan protein, garam anorganik (CaCO_3), dan pigmen (Suhardi, 1992).

Khitosan adalah suatu biopolimer dari D-glukosamin yang dihasilkan dari proses deasetilasi khitin dengan menggunakan alkali kuat. Khitosan bersifat sebagai polimer kationik yang tidak larut dalam air, dan larutan alkali dengan pH di atas 6,5. Khitosan mudah larut dalam asam organik seperti asam formiat, asam asetat, dan asam sitrat (Mekawati dkk, 2000).

Khitin secara alami sering tidak lengkap asetilasinya, sedangkan khitosan biasanya juga masih mengandung gugus asetil dengan berbagai tingkatan. Oleh karena itu, sebenarnya khitin ataupun khitosan pada dasarnya merupakan ko-polimer N-asetil-D-Glukosamin dan D-Glukosamin. Khitin biasanya mempunyai derajat deasetilasi kurang dari 10 %. Secara umum derajat deasetilasi untuk khitosan sekitar 60% dan sekitar 90-100 % untuk khitosan yang mengalami deasetilasi penuh. Harga ini tergantung dari bahan baku khitin yang digunakan dan proses yang dijalankan (Suhardi, 1992). Di pasaran dunia, harga khitosan dengan derajat

^{*)} Akademi Kimia Industri St. Paulus Semarang

Jl. Sriwijaya 104, Semarang. 50241; Telp. (024) 8442979 Fax. (024) 8442988

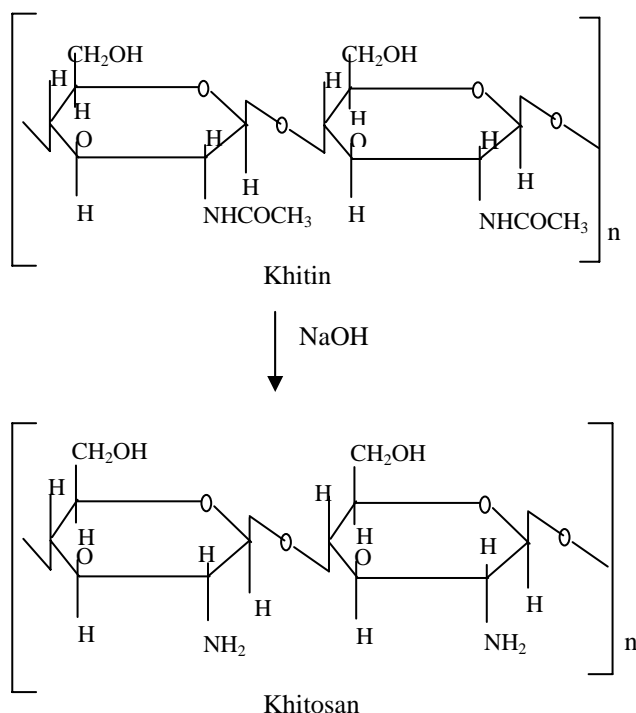
Email : l_hermawati@yahoo.co.id

deasetilasi 70 % dapat mencapai US \$ 750/kg (Djaeni, 2003).

Secara umum proses pembuatan kitosan meliputi 3 tahap, yaitu deproteinasi, demineralisasi, dan deasetilasi. Proses deproteinasi bertujuan mengurangi kadar protein dengan menggunakan larutan alkali encer dan pemanasan yang cukup. Proses demineralisasi dimaksudkan untuk mengurangi kadar mineral (CaCO_3) dengan menggunakan asam konsentrasi rendah untuk mendapatkan khitin, sedangkan proses deasetilasi bertujuan menghilangkan gugus asetil dari khitin melalui pemanasan dalam larutan alkali kuat dengan konsentrasi tinggi (Yunizal dkk., 2001). Gambar 1 memperlihatkan proses penghilangan gugus asetil (deasetilasi) pada khitin dengan alkali kuat NaOH.

Proses deasetilasi dengan menggunakan alkali pada suhu tinggi akan menyebabkan terlepasnya gugus asetil (CH_3CHO) dari molekul khitin. Gugus amida pada khitin akan berikatan dengan gugus hidrogen yang bermuatan positif sehingga membentuk gugus amina bebas $-\text{NH}_2$ (Mekawati dkk., 2000). Dengan adanya gugus ini kitosan dapat mengadsorpsi ion logam dengan membentuk senyawa kompleks (khelat).

Reaksi pembentukan kompleks (khelat) merupakan reaksi asam-basa Lewis, dengan asam Lewis adalah penerima elektron, dan basa Lewis adalah penyumbang elektron (Underwood, 2001). Pada pembentukan kompleks kitosan-ion logam, ligan $-\text{NH}_2$ bertindak sebagai basa Lewis yang menyumbangkan sepasang elektron ke ion logam (asamnya) membentuk ikatan kovalen koordinasi.



Gambar 1. Deasetilasi khitin menjadi kitosan

Khitosan dapat membentuk kompleks (khelat) dengan ion logam berat dan ion logam transisi terutama Cu^{2+} , Ni^{2+} , dan Hg^{2+} , tetapi tidak dengan ion logam alkali dan alkali tanah. Pada proses pengikatan logam tersebut, pengaturan pH larutan perlu dilakukan (Mekawati dkk, 2000).

Kualitas dan penggunaan produk khitosan terutama ditentukan dari seberapa besar derajat deasetilasinya. Derajat deasetilasi pada pembuatan khitosan bervariasi tergantung pada bahan dasar dan kondisi proses seperti konsentrasi larutan alkali, suhu, dan waktu (Suhardi, 1992). Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum suhu dan waktu proses deasetilasi dari khitin limbah cangkang rajungan menjadi khitosan. Selanjutnya khitosan pada kondisi terbaik (yang memberikan derajat deasetilasi tertinggi) diuji kemampuan adsorpsinya terhadap ion logam merkuri pada berbagai pH. Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai alternatif metode pembuatan khitosan dari cangkang rajungan dan penerapannya dalam pengolahan limbah beracun merkuri.

Metodologi Penelitian

Bahan dasar

Bahan dasar dalam penelitian ini adalah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) yang diperoleh dari sebuah home industri pengolahan rajungan di Mangkang, Semarang Barat. Setelah dipisahkan dari sisa daging yang masih menempel, cangkang rajungan dicuci dengan air hingga bersih kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari. Pada tahap pendahuluan untuk penelitian ini dilakukan analisis kimiawi terhadap bahan dasar cangkang rajungan meliputi kadar air, protein, dan abu.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini secara garis besar terdiri atas tiga tahap, yaitu isolasi khitin dari limbah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*), deasetilasi khitin menjadi khitosan, dan uji adsorpsi khitosan terhadap ion logam merkuri.

Tahap isolasi khitin

Limbah cangkang rajungan setelah dikeringkan, digerinding dan ditapis dengan ayakan ukuran 100 mesh. Cangkang rajungan dideproteinasi menggunakan larutan NaOH 2,0 N dengan perbandingan 1 : 6 (b/v) sambil diaduk dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 1 jam. Setelah dipisahkan dari larutannya, cangkang dicuci dengan air hingga netral. Kemudian dikeringkan pada suhu 70 - 80°C selama 24 jam dalam oven. Padatan kering hasil deproteinasi selanjutnya didemineralisasi dengan menggunakan larutan HCl 1,5 N (perbandingan 1:12 b/v) dan diaduk pada suhu kamar selama 1 jam. Setelah disaring, padatan dicuci dengan air hingga netral kemudian dikeringkan pada suhu 70 - 80°C selama 24 jam dalam oven untuk

mendapatkan khitin kering (Rahayu dan Purnavita, 2004). Khitin yang diperoleh selanjutnya dilakukan analisis kimiawi meliputi kadar protein, abu, air, dan derajat deasetilasinya.

Tahap deasetilasi khitin menjadi khitosan

Proses deasetilasi dilakukan dengan merebus khitin dalam larutan NaOH 50 % dengan perbandingan 1 : 20 (b/v) pada suhu 70°C, 80°C, 90°C, dan 100°C, masing-masing dengan waktu perebusan 30, 60, 90, dan 120 menit. Padatan kemudian dipisahkan dengan cairan, selanjutnya dicuci dengan aquadest hingga netral. Setelah itu padatan dikeringkan pada suhu 70-80°C dalam oven selama 24 jam. Produk yang diperoleh dari proses ini dinamakan khitosan dan selanjutnya dianalisis derajat deasetilasinya dengan menggunakan *infrared (IR) spectroscopy method*. Dalam penelitian ini, perhitungan derajat deasetilasi (DD) dilakukan dengan *base line* metode Sabnis dan Block berdasarkan hasil analisis FTIR menggunakan persamaan di bawah ini (Khan et al., 2002):

$$DD = 100 - [(A_{1655}/A_{3450}) \times 115]$$

dengan :

Nilai A(Absorbansi) = log (Po/P)

A_{1655} = Absorbansi pada panjang gelombang 1655 cm^{-1} untuk serapan gugus amida/asetamida ($\text{CH}_3\text{CONH-}$)

A_{3450} = Absorbansi pada panjang gelombang 3450 cm^{-1} untuk serapan gugus hidroksi (-OH)

Tahap uji adsorpsi

Serbuk khitosan sebanyak 2 g ditambahkan pada 100 ml larutan HgCl_2 0,1 M, dan diatur keasamannya dengan HCl hingga mencapai pH= 2. Campuran diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 1 jam, lalu disaring. Filtrat yang dihasilkan diukur kadar ion merkurnya dan dihitung % penurunannya. Pengukuran kadar merkuri dalam larutan sebelum dan setelah adsorpsi menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometric (AAS) Method*. Percobaan diulangi lagi dengan pH 3, 4, 5, dan 6.

Rancangan Percobaan

Penelitian ini dilakukan secara eksperimental di laboratorium dan dirancang dengan rancangan acak lengkap (RAL) factorial dengan 3 kali ulangan. Untuk menentukan kondisi optimum suhu dan waktu proses deasetilasi dilakukan Analisis Varian (Anava), dan jika terdapat perbedaan antar perlakuan dilanjutkan dengan Uji DMRT. Untuk menentukan hubungan antara pH adsorpsi dengan persentase penurunan ion merkuri dilakukan dengan cara Analisis Regresi.

Hasil dan Pembahasan

Hasil analisis kimia bahan dasar cangkang dan khitin rajungan yang digunakan dalam penelitian ini disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis kimia cangkang dan khitin rajungan

Parameter	Cangkang	Kitin
Kadar Protein / Nitrogen	29,91 % / 4,80 %	4,67 % / 0,75 %
Kadar Abu	44,03 %	1,64 %
Kadar Air	0,45 %	0,29 %
DD	-	9,25 %

Tabel 1 menunjukkan bahwa kadar air, kadar protein/nitrogen, dan kadar mineral (abu) dari bahan dasar cangkang rajungan menjadi khitin mengalami penurunan secara signifikan setelah mengalami proses deproteinasi dan demineralisasi. Berdasarkan data pada Tabel 2 dapat disimpulkan bahwa kandungan senyawa kimia dari isolat khitin cangkang rajungan diperoleh memenuhi spesifikasi khitin.

Tabel 2. Spesifikasi Khitin dan Khitosan

Parameter	Kitin	Kitosan
Derajat deasetilasi (DD)	< 10%	Umumnya 60 %; 90-100 % untuk yang terdeasetilasi penuh
Kadar Air	≤ 10 %	≤ 10
Kadar Abu	≤ 3 %	≤ 2 %
Kadar nitrogen	≤ 7 %	$\leq 8,4$ %

Sumber : Suhardi (1993), Srijanto (2003)

Pada tahap optimasi proses deasetilasi khitin rajungan menjadi khitosan, parameter respon yang diukur hanya derajat deasetilasi khitosan, sedangkan kadar air, protein/nitrogen, dan abu khitosan tidak dianalisis karena kandungan yang tertinggal dari ketiga senyawa ini dalam bahan khitin sudah cukup rendah dan nilainya berada di bawah toleransi maks standar khitosan (Tabel 2).

Tabel 3. Derajat deasetilasi (%) khitosan pada berbagai suhu dan waktu proses deasetilasi

Suhu (°C)	Derajat deasetilasi khitosan (%), pada waktu proses (menit)			
	30	60	90	120
70	72,28	66,86	66,11	74,52
80	73,13	69,12	71,60	71,28
90	66,60	67,98	72,86	79,65
100	71,27	72,64	67,45	73,02

Ket.: Hasil merupakan rerata dari tiga kali ulangan

Hasil analisis derajat deasetilasi khitin cangkang rajungan setelah melalui proses deasetilasi seperti disajikan pada Tabel 3. Dari hasil analisis varians menunjukkan bahwa perlakuan kombinasi antara suhu dan waktu deasetilasi terhadap khitin cangkang rajungan tidak memberikan pengaruh terhadap derajat deasetilasi khitosan. Meskipun demikian derajat deasetilasi khitosan yang dihasilkan

semua perlakuan diperoleh memenuhi standar mutu kitosan perdagangan, yakni lebih dari 60 % (Tabel 2).

Besar derajat deasetilasi produk kitosan diperkirakan sangat berpengaruh terhadap penggunaannya sebagai adsorben (pengkkelat) ion logam, karena semakin tinggi derajat deasetilasi kitosan, berarti semakin banyak gugus amina ($-NH_2$) dalam polimer yang berfungsi sebagai tempat terjadinya pengkkelatan, sehingga akan semakin memperbesar kemampuan kitosan dalam mengikat ion logam.

Muzzarelli (1985) melaporkan bahwa kitosan merupakan polimer yang lebih efektif dalam hal kapasitas dan kemampuan adsorpsinya terhadap ion logam (merkuri) dibandingkan dengan khitin. Hal ini dimungkinkan karena jumlah gugus amina bebas (sebanding dengan besar derajat deasetilasi) dalam kitosan yang tersedia untuk pengkkelatan, lebih banyak dibandingkan pada khitin, sehingga kemampuan (% pengumpulan) kitosan dalam mengikat ion logam pun diperoleh lebih besar daripada khitin.

Dalam penelitian ini diperoleh bahwa nilai derajat deasetilasi tertinggi adalah pada kondisi suhu $90^\circ C$ dan waktu proses 120 menit yang menghasilkan kitosan dengan DD = 79,65 %. Kitosan pada kondisi ini selanjutnya diuji kemampuan adsorpsinya terhadap ion logam merkuri pada berbagai pH.

Pada umumnya dalam medium asam, logam (M) berada sebagai ion kation bebas. Tetapi pada kondisi netral hingga basa, kation akan terhidrolisis membentuk hidroksidanya, dimana sebagian besar hidroksida logam bersifat tidak larut (Underwood, 2001; Soeprijanto dkk, 2003)



Hidrolisis ion logam (M^{n+}) dapat bersaing dengan proses pembentukan kompleks, sehingga kebanyakan adsorpsi (pengkomplekan) ion logam dilakukan pada pH asam hingga sedikit netral. Muzzarelli dan Rocchetti menggunakan pH 3 dan pH 5 pada pengkkelatan ion-ion logam Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , dan Hg^{2+} dengan kitosan (Muzzarelli, 1985).

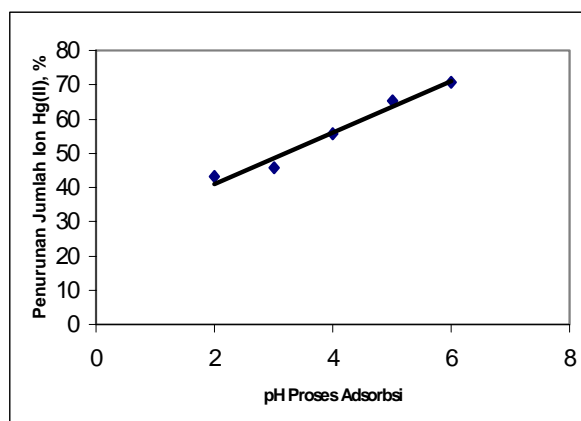
Pada umumnya senyawa-senyawa pengkompleks (pengkkelat) adalah konjugat basa dari kation (ion logam atau ion H^+). Oleh karena dalam beberapa hal ion-ion logam dan ion H^+ berkompetisi dalam memperebutkan ligan sehingga dapat dipahami bahwa kemampuan pengkomplekan suatu ion logam dipengaruhi oleh pH. Mekawati dkk. (2000) meneliti adsorpsi ion logam Pb^{2+} dengan kitosan dari udang putih (*Penaeus merguensis*) pada pH 3 hingga pH 5 dan adsorpsi tertinggi diperoleh pada pH 5.

Pada penelitian ini, adsorpsi ion merkuri dengan kitosan diselidiki pada pH asam hingga pH sedikit netral (pH 6), pH tertinggi tidak dipilih ≥ 7 karena untuk menghindari hidrolisis ion logam merkuri.

Persentase penurunan jumlah ion merkuri dari proses adsorpsi oleh kitosan pada berbagai pH larutan tersaji pada Tabel 4.

Tabel 4. Persentase penurunan jumlah ion Merkuri pada berbagai pH proses adsorpsi

% Penurunan Jumlah Ion Hg^{2+} , pada pH Adsorpsi				
2	3	4	5	6
43,06	45,83	55,56	65,28	70,83



Gambar 2. Hubungan antara penurunan jumlah ion Merkuri (%) dengan pH Adsorpsi

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin tinggi pH maka penurunan jumlah ion merkuri (%) makin besar. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi pH mempengaruhi kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi ion merkuri. Hal tersebut dimungkinkan karena senyawa kompleks Hg-kitosan yang terbentuk makin stabil. Pada pH makin rendah, ion H^+ dalam larutan akan semakin mengganggu pengikatan antara kitosan dan ion merkuri, karena semakin banyak gugus amina pada kitosan yang mengikat ion H^+ dan menjadi bermuatan positif, sehingga kitosan makin sulit berikatan dengan ion logam Hg^{2+} .

Dari analisis regresi, hubungan antara penurunan jumlah ion merkuri (%) dengan pH proses adsorpsi ditunjukkan persamaan berikut :

$$y = 4,50x + 26,11$$

dimana :

y = penurunan jumlah ion merkuri (%)

x = pH proses adsorpsi

Kesimpulan

Kondisi terbaik proses deasetilasi khitin limbah cangkang rajungan (*Portunus pelagicus*) menjadi kitosan diperoleh pada suhu $90^\circ C$ dan waktu proses 120 menit. Kondisi ini memberikan derajat deasetilasi tertinggi sebesar 79,65 %.

Semakin tinggi pH adsorpsi oleh kitosan pada range pH 2 – 6 maka % penurunan jumlah ion Hg^{2+} makin meningkat.

Daftar Pustaka

- Djaeni, M., (2003), "Optimization of Chitosan Preparation from Crab Shell Waste". *J. Reaktor*. Vol. 7 (1), hal. 37 – 40
- Hargono dan Djaeni, M., (2003), "Pemanfaatan Khitosan dari Kulit Udang sebagai Pelarut Lemak", *Prosiding Teknik Kimia Indonesia*, Yogyakarta, hal. MB 11.1 - MB 11.5
- Khan, T.A., Peh, K.K., and Ching, H.S., (2002), "Reporting Degree of Deacetylation values of Chitosan", *J. Pharm Pharmaceut Sci*. Vol. 5(3), pp 205-212
- Mekawati, Fachriyah, E. dan Sumardjo, D., (2000), "Aplikasi Kitosan Hasil tranformasi Kitin Limbah Udang (*Penaeus merguensis*) untuk Adsorpsi Ion Logam Timbal", *Jurnal Sains and Matematika*, FMIPA Undip, Semarang, Vol. 8 (2), hal. 51-54
- Muzzarelli, R.A.A, (1985), "*Chitin*", Pergamon Press, New York
- Rahayu, L. H., dan Purnavita, S., (2004), "Optimasi Proses Deproteinasi dan Demineralisasi pada Isolasi Kitin dari Limbah Cangkang Rajungan (*Portunus pelagicus*)", *Prosiding: Teori Aplikasi Teknologi Kelautan*, ITS Surabaya, hal. III.8 – III.11
- Soeprijanto, Elsony, A. dan Sulistyowati, E., (2003), "Bio-adsorpsi Ion-ion Cu(II) dan Cr (VI) dalam Larutan Menggunakan Biomassa *Saccaromyces Cereviceae*", *Prosiding seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003*, Volume I, hal. FB11-1 – FB11-6.
- Srijanto, B., (2003), "Kajian Pengembangan Teknologi Proses Produksi Kitin dan Kitosan Secara Kimiawi", *Prosiding seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003*, Volume I, hal. F01-1 – F01-5.
- Suhardi, (1992), "*Khitin Dan Khitosan*", Pusat Antar Universitas Pangan dan Gizi, UGM Yogyakarta.
- Underwood, A.L. dan Day, R.A., (2001), "*Analisis Kimia Kuantitatif*", Edisi VI, Penerbit Erlangga, Jakarta
- Yunizal dkk, (2001), "Ekstraksi Khitosan dari Kepala Udang Putih (*Penaeus merguensis*)". *J. Agric*. Vol. 21 (3), hal 113-117